

⑫ 公開特許公報(A)

平3-68677

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 K 3/10
C 08 G 18/00
C 08 J 9/02

識別記号

D
NGN
CFE

庁内整理番号

7043-4H
7602-4J
8927-4F※

⑭ 公開 平成3年(1991)3月25日

審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法

⑯ 特 願 平1-128254

⑰ 出 願 昭54(1979)2月2日

⑱ 特 願 昭54-10361の分割

⑲ 発 明 者 丸 山 隆 男 神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地 日本発条株式会社
内
⑲ 発 明 者 草 川 公 一 神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地 日本発条株式会社
内
⑲ 発 明 者 木 村 敏 昭 神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地 日本発条株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本発条株式会社 神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地
⑲ 代 理 人 弁理士 田 中 宏 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 ポリオール、ポリイソシアナートを、整泡剤及び発泡剤の存在下で反応させて、連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材を製造する方法において、前記ポリオール成分として、ポリジエン系ポリオール、ダイマ-酸系ポリオール、ヒマシ油系ポリオール及び炭素数が3以上のアルキレンオキサイドを90モル%以上付加重合したポリエーテルポリオールからなる群から選ばれた少なくとも一種を、また、前記整泡剤として、一般式



(ただし式中Rはメチル基、エチル基、ブチル基、の如きアルキル基、フェニル基の如きアリール基を表し、xは整数を表す。)

を有するオルガノシリコン化合物を、それぞれ使用し、且つ、10mm厚さの通気度が20cc/cm²/sec以

下とすることを特徴とする、軟質又は半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法。

2 常圧における沸点が200℃以上、融点或いは軟化点が150℃以下である実質的に炭化水素よりなる物質、二塩基性カルボン酸エステル等の可塑剤又は動植物油を原料に混合して使用する、特許請求の範囲第1項記載の軟質又は半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、防水性の優れたシーリング材、更に詳しくは防水性の優れた軟質乃至半硬質連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材に関する。

(従来の技術)

従来、防水性のフォームシーリング材としては、ポリウレタンフォームにアスファルト等の防水材料を含ませたものは知られている。該ポリウレタンシーリング材は、(1)連続気泡性ポリウレタン

Applicants: Takahiro Tanaka

Title: Low Air-Permeability Flexible

Polyurethane Foam Block, and...

U.S. Serial No. not yet known

Filed: July 23, 2003

Exhibit 4

フォームを適当な厚さに切断し、これにアスファルトの揮発性溶液を含浸させた後、乾燥する方法、(2)前記(1)の方法におけるアスファルトの揮発性溶液に代え、アスファルト懸濁水を使用する方法で製造されていた。

前記(1)、(2)の何れの方法も含浸、乾燥の工程があるため、操作も面倒で生産性も悪いばかりでなく、連続気泡性ポリウレタンフォームのフォームセルサイズ及び通気度を充分大きくしなければ、アスファルトを均一に内部まで含浸し得られず、又フォーム自体が大きい場合には、内部までアスファルトを含浸させることが困難である欠点を有する。更に(1)の方法では、アスファルトを溶解する多量の揮発性溶剤を必要とし、溶媒による大気汚染、人体への害及び火災の危険性があること、溶剤乾燥に長時間を要し生産性も悪いこと、使用に当って相手基材を汚したり、或いは取扱い時にべたつくこと、又感温性が高く、夏期には硬度が低下し、圧縮後の復元速度が遅い等の多くの問題点があった。

(解決すべき課題)

本発明者等は、更に防水性の良好にして、通気性を有するポリウレタンフォームよりなるシーリング材の製造方法について、種々検討した結果、ポリウレタンフォームを製造する際、使用する整泡剤とポリオールとの組み合わせが、ポリウレタンフォームの防水性(耐漏水性)に多大な影響を及ぼすことを見出し、本発明を完成したもので、本発明の目的は、通気性を有し、しかも、防水性の優れた軟質乃至半硬質連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の要旨は、ポリオール、ポリイソシアナートを、整泡剤及び発泡剤の存在下で反応させて、連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材を製造する方法において、前記ポリオール成分として、ポリジエン系ポリオール、ダイマー酸系ポリオール、ヒマシ油系ポリオール、及び、炭素数が3以上のアルキレンオキシサイドを90モル%以上付加重合したポリエーテルポリオールからなる群から選

又、前記(2)の方法は前記(1)の方法における揮発性溶剤を使用するための欠点は解消し得られるが、乾燥に長時間を要し、生産性が悪いこと、アスファルトを懸濁させるために界面活性剤の使用を必要とし、この界面活性剤は乾燥後もシーリング材中に残留し、水と接触すると活性化され、防水性を低下させる欠点を有する。

本発明者等は、先に従来法の欠点をなくすべく研究の結果、(1)常圧における沸点が200℃以上、融点或いは軟化点が150℃以下である実質的に炭化水素からなる物質をポリウレタン原料中に混和し、特定通気度以下にするとときは防水性のシーリング材となし得ること、(2)ポリオールとして特にポリジエン系ポリオール、ダイマー酸系ポリオール、ヒマシ油系ポリオールの単独又はそれらの混合物を使用するときは防水性を向上し得られることを究明し得た。

これにより後処理によりアスファルト等の充填剤を必ずしも含浸させる欠点をなくし得、且つ優れた防水性のシーリング材を得ることに成功した。

ばれた少なくとも一種を、また、前記整泡剤として、一般式



(ただし式中Rはメチル基、エチル基、ブチル基、の如きアルキル基、フェニル基の如きアリール基、を表し、xは整数を表す。)

を有するオルガノシリコン化合物を使用し、且つ、10mm厚さの通気度が20cc/cm²/sec以下とすることを特徴とする、軟質又は半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法である。

すなわち、本発明は、ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法において、特定のポリオール成分と、整泡剤として、前記シリコン化合物とを組合せることによって、10mm厚さの通気度が20cc/cm²/sec以下の通気性を有しながら、良好な防水性を有するポリウレタンフォームシーリング材を製造することができるのである。

本発明について、詳細に説明する。

本発明において、使用するポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリジエン系ポリオール

ル、ダイマー酸系ポリオール、ヒマシ油系ポリオールである。

ポリエーテルポリオールとしては、炭素数が3以上のアルキレンオキサイドを90モル%以上付加重合したものがよい。この例として、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、これらの多価アルコールにプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド或いはアリルオキサイドを付加重合したものが挙げられる。但し、これに限定されるものではなく、これらは単独又は混合物として使用でき、又エチレンオキサイドを付加重合する場合はその付加量は10モル%未満である必要があり、これを越えると防水性が低下し好ましくない。

ポリジエン系ポリオールとしては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン化合物の単独重合物又は共重合物、もしくはこれらのモノマーとスチレン、アクリロニトリルなどの共重合可能なビニル化合物とのラジカル的又はアニオン

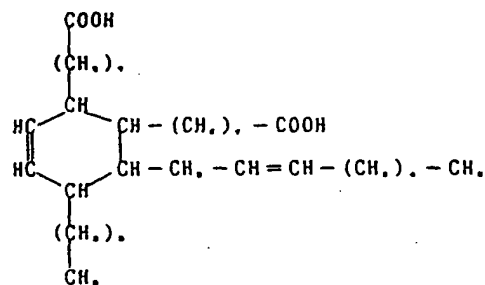
れる。本発明においては、これらの混合物も使用し得られる。

ダイマー酸誘導体ポリオールとしては、ダイマー酸と短鎖のジオール、トリオール、又はポリオールとの反応生成物であるダイマー酸ポリエステル;ダイマー酸とポリアルキレングリコール、ポリアルキレントリオールまたは長鎖のポリオールとの反応生成物;ダイマー酸にその他のポリカルボン酸例えばアジピン酸を混合したものに前記各種のジオール、トリオール又はポリオールを反応させた反応生成物;ダイマー酸とアルキレンオキサイドとの反応生成物又はそれらの混合物が挙げられる。しかしこれに限定されるものではない。

ひまし油誘導体ポリオールとしては、例えば、ひまし油ポリエステル;ひまし油とアジピン酸等の他の酸との混合ポリカルボン酸より得られるポリエステル;ひまし油と、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等の短鎖ポリオール混合物とポリカルボン酸との反応生成物;ひまし油とアルキレンオキサイド、例えばプロピレ

的共重合体の水酸基物、ジエン成分含有の固形ゴムの分解物などが挙げられる。しかしこれに限定されるものではなく、これらは単独又は混合物として使用できる。

ダイマー酸とは、二塩基性酸で、二つの一塩基性脂肪鎖(通常は炭素数18)が、炭素-炭素の共有結合により、二分し結合して得られる分子量が2倍の二塩基性酸を云う。その代表的な化合物としては、リノール酸、オレイン酸を加熱することによって得られ、その構造式を示すと次のとおりである。



ダイマー酸の工業的製法では、ダイマー酸のほかに、モノマー酸、三塩基性酸及び重合酸が含ま

ンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド等との反応生成物;ひまし油ポリエステルアルキレンオキサイド付加重合物又はそれらの混合物が挙げられる。しかしこれに限定されるものではない。

これらのダイマー酸系又はひまし油誘導体ポリオールにおいて、ひまし油の数平均分子量約600~10000であり、好ましくは700~5000である。ダイマー酸と短鎖のジオール、トリオールとの反応生成物である場合は、数平均分子量が600~5000、特に800~5000であることが好ましい。

又、ダイマー酸又はひまし油とアルキレンオキサイドとの反応生成物の場合は、数平均分子量が1000~5000であることが好ましい。

そして、これらの平均官能基は1.6~4.5、好ましくは1.8~3.0のものである。

これらのポリオールは単独又は混合して使用しても良く、又、更に他の汎用ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールを加えても良い。汎用ポリオールのしめる割合が全ポリオール100

重量部当り80重量部以下であることが必要である。

ポリイソシアナート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリエチレンポリイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナートおよび水添ポリメチレンポリフェニレンジイソシアナート等が挙げられる。これらは単独又は混合物として使用される。しかし、これに限定されるものではない。その中でも特にポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナートを使用する場合が防水性が向上する。

整泡剤として使用するシリコン化合物は、
一般式 $R_xSiO-SiR_xO-SiR_x$

(ただし式中Rはメチル基、エチル基、ブチル基、の如きアルキル基、フェニル基の如きアリール基を表し、xは整数を表す。)

を有するオルガノシリコン化合物である。

従来、オルガノシリコン化合物が、ポリウレタンフォームの整泡剤として有効であることは知られている。例えば、クッション用のポリウレタン

のように考えられる。

ポリウレタンフォームはウレタン結合、エステル結合、尿素結合されたものであり、それ自身極性が高いため親水性である。たとえばトリレンジイソシアナートとエチルアルコールとのポリウレタンは水溶性であり、ポリエーテルポリオール例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エーテルも親水性である。

ポリウレタンフォームの製造に際し、末端をアセチル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などでキャップしたオルガノシリコン化合物を使用するときは、整泡時に有している界面活性効果がフォーム製造後も同時にそのまま界面作用を有するため水との親和性が大きく、これらの化合物を加えないで製造したフォームよりも更に親水性が増大する。

整泡剤として本発明において使用するオルガノシリコン化合物とその他のオルガノシリコン化合物とを使用した場合の防水性の比較の1例を示すと次のとおりである。

フォームの製造においては、好適なオルガノシリコン化合物としてポリジメチルシロキサン-ポリアルキレングリコールブロック、共重合体のポリアルキレングリコールの末端をアセチル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などでキャップした化合物が広く使用されている。

ところが、前記のような基で末端をキャップしたオルガノシリコン化合物をポリウレタンシーリング材の製造時に使用するときは、得られるポリウレタンフォームは整泡効果が良いため、ポリマーの疎水性度を表わす水との接触角が低下し、自ら水を吸い上げるほど親水性となり、低水圧下においても全く漏水を防止し得ないことが判明した。

これに対し、下記一般式で示されるオルガノシリコン化合物

一般式 $R_xSiO-SiR_xO-SiR_x$

(ただし式中R、xは前記と同じものを表わす)を使用するときは、撥水性となり、一定水圧下で漏水を防止し得られることが分かった。

これらの理由については明白ではないが、下記

	整泡剤	接触角(度)	防水性
ポリオールA	ポリジメチルシロキサン(5センチストーク)	90.3	良
・	アセチル基含有整泡剤	61.7	不可

但し、ポリオールAは、グリセリンにプロピレンオキサイドを付加した分子量3000のポリエーテルポリオールである。

次に本発明において使用するオルガノシリコン化合物の代表的化合物としては、ジメチルシロキサン、ジエチルシロキサン等のジアルキルシロキサン、ジフェニルシロキサン等のジアリールシロキサン或はアルキルアリールシロキサン等であるが、ジメチルシロキサンが最も好ましい。通常、25℃における粘度が5~10,000センチストークスの粘度を有するシリコン油が使用される。

本発明においては、充填剤として、常圧における沸点が200℃以上、融点或いは軟化点が150℃以下である実質的に炭化水素よりなる物質等を反応原料中に混和してフォームを製造すると、防水性が向上するので、優れた防水性のシーリング材を

得るためにはこれを混和することが好ましい。

常圧における沸点が、200℃以上、融点或いは軟化点が150℃以下である実質的に炭化水素である物質としては、例えば、パラフィン、ワックス類、コールタール、アスファルト、ナフサクラッキング時に副生するC₁₀～C₂₀溜分を重合させた石油樹脂と呼ばれるもの、ポリブテン伸展油などの石油系オイル等が挙げられる。しかしこれに限定されるものではない。前記の充填材のほか、二塩基性カルボン酸エステル等の可塑剤、動植物油を添加することによっても防水性が向上する。

更に、これらの充填剤の添加により軟質性の改善、接触面との密着性の増加、コストダウン等に効果もある。

発泡剤としては、例えば、水；モノ弗化トリ塩化メタン、ジ塩化メタンなどのハロゲン化アルカン；ブタン、ペンタンなどの低沸点アルカン；分解窒素ガス等を発生するアゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。これらは単独又は混合物として使用される。しかしこれに限定されるものではない。

回転数で大きく変化する。）、溶存エア-の量（少ないと、通気度は低く、多いと、高くなる。）、その他、発泡剤の種類や量、反応温度等により変化するの、これらを調整することによって、行なう。

本発明のポリウレタンフォームシーリング材の製造方法においては、前記のような諸原料並びに触媒、発泡剤等を使用して連続気泡性のフォームに形成するのであるが、その製法は、従来知られている(1)ブレポリマー法、(2)ワンショット法、(3)部分ブレポリマー法等の何れの方法によっても製造し得られる。

ポリウレタンフォームの耐漏水性は前記のごとく、ポリウレタン原料の種類、防水剤の添加の有無及び発泡剤の種類によって影響されるが、その通気度の程度により影響される。その通気度は10mm厚さにおける通気度（以下通気度という）が、20cc/cm²/secのところまで漏水しはじめるのに要する時間が急変して長くなる。この関係を示すと第1図のとおりである。

ない。

触媒としては、例えば3級アミン、有機スズ化合物が挙げられ、その代表的化合物として、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、n-メチルモノホリン、n-エチルモノホリン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、オクテン酸第1スズ、ジブチルラウリン酸第2スズが挙げられる。しかしこれに限定されるものではない。

前記のものほか、一般ポリウレタン発泡体において使用される架橋剤；カーボンブラック、炭酸カルシウム等のフィラー；紫外線吸収剤；酸化防止剤等を適宜混和して使用し得られることはもちろんである。

本発明のポリウレタンフォームシーリング材の製造方法は、前記のような諸原料並びに触媒、発泡剤等を使用し、10mm厚さの通気度が20cc/cm²/sec以下とするように調整する。この通気度の調整方法としては、触媒の量、種類（例えば、スズ系触媒を使用し、その使用量を多くすると、通気度が低くなる。）、攪拌条件（攪拌器の羽根の形状、

ポリウレタンフォームの防水性は水との接触角を測定することによって分かり、その接触角が少なくとも75度以上好ましくは、約90度以上あることが好ましい。

ここに云う通気度とは、織布通気度試験のフランジ型法によるもので、JIS-L-1004に準じてフォームの厚さを10mmとして測定したものである。装置は東洋精機社製の通気性試験機No.869を使用した。

前記の接触角とは、厚さ約10mmのフォームをアルミニウム箔にはさみ、温度180～200℃、圧力40～50kg/cm²でプレスしてフィルム状となしたものを接触角計としては共和接触角計CA-A型（協和科学社製）を使用した。

防水性についての試験は、第2図及び第3図に示す外径縦横共に98mm、内径縦横共に68mm厚さ10mmの角形状の試料1を2枚の亚克力板2、3間にはさみ、中央部に設けた注水管5から水を注水し、水圧（水柱の高さ）を変化させ、また2枚の亚克力板2、3間で試料1をはさむとき、スパーサー4の厚

き変え圧縮率を変化させて、水を注入してから、何分後に漏水しはじめたかを計ったものである。実験時間は原則として60分とし、場合によってはそれ以上とした。

本発明の方法によって得られるシーリング材は、使用に当っては、圧縮率が20%以上とすることが好ましい。その理由は、特に発泡体においては圧縮面における圧縮表面の状態が大きく影響され均一圧縮されることが困難であるからである。20%圧縮すると圧縮面の状態の影響による漏水が防止し得られる。

次に、実施例をもって、本発明を具体的に説明する。

実施例1

ポリオールとして、グリセリンにプロピレンオキサイドを付加重合した分子量3000のポリエーテルポリオール100部と、トリレンジイソシアナート(T-65)とを使用し、発泡剤として水を、整泡剤としてポリジメチルシロキサン(KF 96、信越化学社製)、触媒としてトリエチレンジアミン(Dabco-

33LV)及びスタナスオクテート適量使用してフォームを製造した。得られたフォームの防水性は次の第1表のとおりであった。

実施例2

ポリオールとして、実施例1のポリエーテルポリオールの代わりに、ダイマー酸と短鎖のジオールより得られたダイマー酸系ポリエステルポリオール(水酸基価60、酸価1.2)を使用した以外は、実施例1と同様の方法でポリウレタンフォームを製造した。得られたフォームの防水性は次の第1表のとおりであった。

実施例3

ポリオールとして、実施例1のポリエーテルポリオールの代わりに、ヒマシ油系ポリオール100部を使用した以外は、実施例1と同様の方法でポリウレタンフォームを製造した。得られたフォームの防水性は次の第1表のとおりであった。実施

実施例4

ポリオールとして、実施例1のポリエーテルポリオールの代わりに、末端に水酸基を有する水酸

基含有量が0.88meg/gの1.4結合を主結合とするポリブタジエンホモポリマー(アルコケミカル社製、Poly BDR-45HT)100部を使用した以外は、実施例1と同様の方法でポリウレタンフォームを製造した。得られたフォームの防水性は次の第1表のとおりであった。

(以下 余 白)

第 5 表

	実施例1の ポリオール	実施例2の ポリオール	実施例3の ポリオール	実施例4の ポリオール
KF 96	0.5部(5センチ ストークのもの)	1.0部(50センチ ストークのもの)	1.0部(50センチ ストークのもの)	1.0部(200センチ ストークのもの)
水	1.5部	2.0部	2.0部	2.0部
トリメチレンジイソ シアナート	23.7部	28.0部	47部	27.5部
比重	0.9568	0.0418	0.0457	0.0454
透気度	3.1	1.9	0.5	2.2
75%圧縮時 の防水性	◎ 30分で漏水	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎
水圧1cm				
3cm				
5cm				
10cm				
		87分で漏水	30分で漏水	150分で漏水

注 ◎は24時間漏水しないことを示す。

(効果)

以上述べたように、本発明に係る製造方法によって得られたシーリング材は、通気性を有しながら、良好な防水性を有するため、高圧縮して使用しても目地よりはみ出ることが少ない。例えば、通気度 $0.1\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ の低通気性のシーリング材を90%圧縮すると、はみ出しは、材料巾の約20%以上となる。これに対し、本発明に係るシーリング材(例えば約 $20\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$)では、はみ出しは2~6%程度である。このことは外観を重視する用途に対し長所である。次のような効果を有する。

更に、従来の汎用のポリウレタンフォームはいくら圧縮しても、又通気度を0に近づけても、或は、水圧を小さくしても、漏水を防止し得なかったが、本発明の方法によって得られるシーリング材は通気性を有しながら漏水を防止し得られるので、自動車のフェンダーシーラー、フロントピラーシーラー、ベンチレーターシーラー等のシーリング材、船舶、冷蔵庫等のシーリング材として有効に使用し得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、防水性と通気性の関係図、第2図及び第3図は漏水試験に使用する試験片並びに試験方法を示すもので、第2図は試験片の平面図、第3図は試験方法を示す斜視図である。

- 1…試験片 2、3…アクリル樹脂板、
4…スペーサ 5…注水管

出願人 日本発条株式会社
代理人 弁理士 田中 宏
代理人 弁理士 樋口 榮四郎

図 1

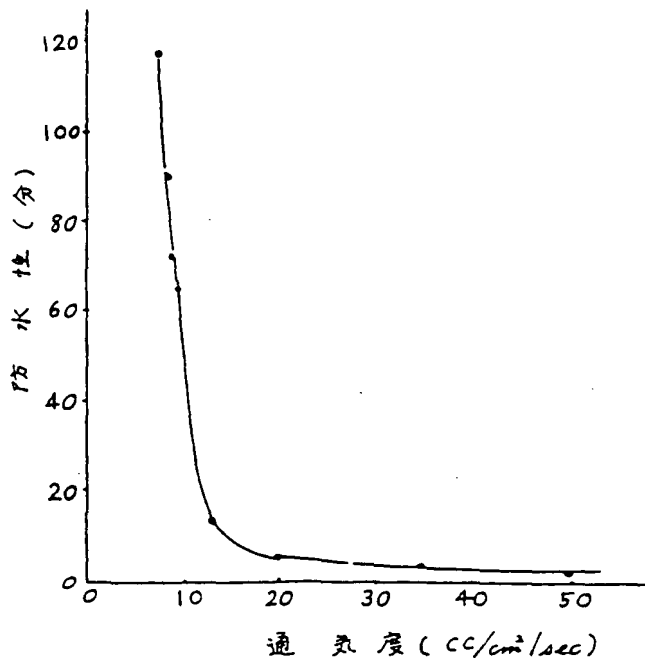


図 2

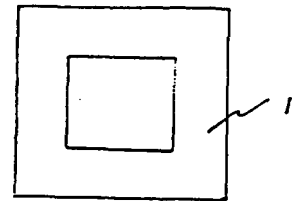
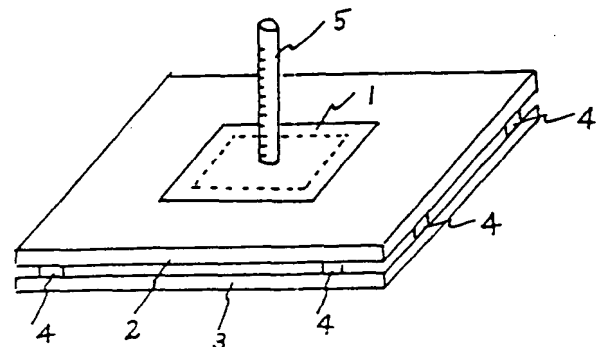


図 3



第1頁の続き

⑤Int. Cl.:

C 08 J 9/14
// C 08 L 75:04

識別記号

C F F

庁内整理番号

8927-4F

⑦発 明 者 村 田

昇

神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地 日本発条株式会社
内